

PAT-NO: JP02000272959A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000272959 A

TITLE: **CRYSTALLIZED** GLASS COMPLEX CERAMIC AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: October 3, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TERAO, SASAGU	N/A
HIUGA, HIKARI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUKUI PREFECTURE	N/A

APPL-NO: JP11083433

APPL-DATE: March 26, 1999

INT-CL (IPC): C04B035/16, C03C010/04

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a **crystallized** glass complex ceramic capable of recycling a waste and saving resource useful for building and construction materials.

**SOLUTION:** An inexpensive waste raw material having high solid phase reactivity comprising **waste glass** as soot melt, a Portland cement-based waste as a lime raw material and ash of silicic acid plant such as chaff as a silicic acid raw material is used and is baked at 800&deg;C to 1,000&deg;C to form &beta;-wollastonite crystal in glass. Glass waste or ceramic waste particles are combined by using the crystal as a binder to give a &beta;-wollastonite-based **crystallized** glass complex ceramic.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-053376

DERWENT-WEEK: 200107

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Composite ceramics produced from wastes

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - Composite ceramics containing at least aggregate particles made from the **wastes of glass** or porcelain and **crystallized** glass in which wollastonite crystals are dispersed and the aggregate particles are coated with the **crystallized** glass whose thermal expansion coefficient is smaller than that of the aggregate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-272959

(P2000-272959A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 4 B 35/16

C 0 4 B 35/16

Z 4 G 0 3 0

C 0 3 C 10/04

C 0 3 C 10/04

4 G 0 6 2

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-83433

(22) 出願日

平成11年3月26日 (1999. 3. 26)

(71) 出願人 592029256

福井県

福井県福井市大手3丁目17番1号

(72) 発明者 寺尾 幸

福井県丹生郡清水町グリーンハイツ1丁目

132番地 テラオ ササグ

(72) 発明者 日向 光

福井県丹生郡宮崎村小曾原54-43-10 ヒ

ユウガ ヒカル

Fターム(参考) 4G030 AA08 AA16 AA17 AA37 CA09

GA03 GA05 GA09 GA13 GA27

PA01 PA03 PA07

4G062 AA11 BB01 CC03 CC09 MM01

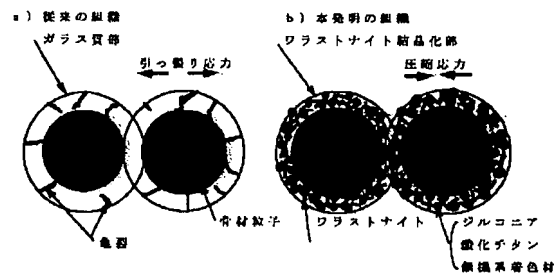
NN05 PP01

(54) 【発明の名称】 結晶化ガラス複合セラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 廃棄物のリサイクルと省エネルギーが可能となる、建築・建設資材用の結晶化ガラス複合セラミックスとその製造方法を得る。

【解決手段】 低廉かつ固相反応性の高い廃棄物原料として、熔融原料は廃ガラス、石灰原料としてポルトランドセメント系廃材、珪酸原料として珪酸植物の灰を使用し、800℃から1100℃の焼成温度で、β-ワラストナイトの結晶をガラス中に生成させ、ガラス屑や陶磁器屑粒子にこれをバインダーとして複合させることにより、β-ワラストナイト系結晶化ガラス複合セラミックスを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの結晶が混在している $\alpha$ -ワラストナイト（低温型珪灰石）系の結晶化ガラスが、ガラスやセラミックス粒子の周囲を取り囲んだ組織構造であることを特徴とするセラミックス

【請求項2】ソーダ石灰ガラス粉砕物40から80部、ポルトランドセメントあるいはそれを主成分とする廃材を10から40部、無機成分が珪酸質である植物の灰あるいは微粉砕したけい砂を0から40部の範囲の組成物を、800℃から1100℃の温度で焼成することにより、 $\beta$ -ワラストナイトの結晶を析出せしめることを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

【請求項3】ガラス屑または陶磁器屑等を粉砕することによって得られた骨材粒子に、請求項2の方法によって得られる結晶化ガラス組成物を混合造粒した後、800℃から1100℃の温度で焼成することにより、 $\beta$ -ワラストナイト結晶を含むガラス組成物で骨材粒子が覆われた組織構造とすることを特徴とする結晶化ガラス複合セラミックスの製造方法。

【請求項4】請求項2の原料配合物100部に、重量百分率で無機系着色材を0.1から5%、酸化チタンあるいはジルコンを1から10%の範囲で配合した後、ガラスまたは陶磁器屑の粉砕物にこれを混合造粒し、800℃から1100℃の温度範囲で焼成することにより、 $\beta$ -ワラストナイトの結晶を含む着色ガラス組成物で、ガラスまたは陶磁器屑からなる骨材粒子が覆われた組織構造とすることを特徴とする着色結晶化ガラス複合セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築・建設資材として使用する結晶化ガラスおよび複合セラミックスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、前記の分野に用いられているセラミックスには、磁器、せつ器、陶器、結晶化ガラス等があり、石英、長石、粘土等の結晶質天然鉱物を原料として900℃以上で焼結あるいは熔融結晶化されて製造されている。

【0003】焼結によって製造される陶磁器の組織は、長石が熔融して生成したガラス質物が石英などの不溶性粒子を熔着したり、粘土粒子が焼結した構造となっている。

【0004】セラミックスの一種である結晶化ガラス建材は粘土を使用せず、長石や珪砂、石灰石、炭酸ソーダなどを主原料としたものを、1400℃程度の高温で一度熔融した後、急冷して粉砕し、これを造粒して1100℃から1200℃の高温状態を保持して焼結することで、ガラス中にネフェリン、アノーサイト、ワラストナ

イトあるいはディオプサイト等の結晶を生成させる方法（晶化焼結法あるいは集積法ともいう）や、熔融ガラスを高温で板状に成形した後、1100℃から1200℃の温度保持で結晶化させる方法（ロールアウト法）などで製造され、ガラス質の素地中に結晶が分散した組織となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の陶磁器建材は、良質原料を用いてできるだけ組織欠陥の少ない成形体を得られるように原料を配合調整し、緻密な焼結体を得るためには1100℃以上の高温を要し、しかも焼成中に急激な熱ストレスが素地に加わらないよう昇温や冷却などの焼成条件を調節するので、製造に多くの熱エネルギーを消費している。

【0006】また人造石材の質感を有する結晶化ガラス建材は、1400℃以上の高温で溶融した後さらに1100℃から1200℃の熱処理で結晶化するためにこれも多くの熱エネルギーを要する他、高価なために用途が壁材に限られている。

【0007】さらに近年は、良質天然原料が枯渇する一方、製造時に発生する廃棄物の適正処分、不良品や回収製品屑のリサイクル等が企業の責務として求められているが、回収製品の組成のばらつきや異物の混入などの原因から、原料の一部としてリサイクルすると、歩留まりや品位が低下する問題があった。

【0008】また、焼成時間を早くすることで陶磁器質建材の製造に要する熱エネルギーを低減する方法として、直線的で低い膨張係数である天然の $\beta$ -ワラストナイト（熱膨張係数は $65 \times 10^{-7}$ ）や合成の $\alpha$ -ワラストナイトを素地に配合する方法も検討されたが、焼結法によって $\beta$ -ワラストナイトを生成させるには1100℃以上の高温を要すること、その難焼結性によって緻密化が困難であること、原料価格が高くなるなどの問題から実用化に至っていなかった。

【0009】とりわけ、ワラストナイト系の結晶化ガラス建材は、原料配合物をいったん熔融ガラス化して高温保持で結晶化させる方法で製造されているので多くのエネルギーを要するため、価格競争的に厳しい状況下にあるほか、製造において大量のCO<sub>2</sub>を発生させ環境負荷も大きいことが問題となっていた。

【0010】最近のセラミックス建材製造業を取り巻く情勢は一段と厳しく、国際的合意事項であるCO<sub>2</sub>の削減や廃棄物のリサイクル技術の確立などは、地球環境や社会的課題として、セラミックス製造についても取り組みの強化が迫られている現況にある。

【0011】前述の課題に対応する従来技術として、産業廃棄物や一般廃棄物として発生するガラス屑を、長石代替の媒熔材として従来の窯業原料に配合して1000℃以上で焼成し、タイルやブリックとするものがある。（例えば特開平08-165163、特開平09-77

530)

【0012】しかしそれらの場合、ガラスは熱伝導率が小さくしかも膨張係数が高い（一般住宅窓用や瓶類に使用されているソーダ石灰ガラスで膨張係数は $90-100 \times 10^{-7}$ ）ので、ガラス質部と結晶質部や骨材の粒子との熱膨張係数の違いから、骨材や粘土鉱物を融着させているガラス質部分に引っ張り応力が働き、亀裂を発生させたり強度を低下させるので、骨材粒子を大きくさせたり、焼成温度を $900^{\circ}\text{C}$ 以下にすることが出来なかった。

【0013】さらにガラスは熔融時の粘性が長石などの天然鉱物に比較して低いために、焼き曲がりなどの変形が大きくなること、表面が平滑でガラス質の床材は濡れると滑りやすい等の欠点や、結晶に比較して熱伝導率が小さいので表面と内部の温度差から生じるストレスが大きく、通常の陶磁器により長時間の徐冷操作を要する。

【0014】また廃ガラスを原料として $760$ から $960^{\circ}\text{C}$ でネフェリン系結晶化ガラスを製造する方法（特開平5-97473）があるが、ネフェリンは高アルカリ組成において生成するので、原料として多量のアルカリ成分を添加しなければならず、原料コストが高くなる他、結晶が針状でないこと等もあって物性は $\beta$ -ワラストナイト系より低く、白色度も低いので色調が限定される等の課題があった。

【0015】さらに意匠性を高めるために、粒界の結晶化ガラス部分に金属酸化物などの着色材で着色場合、色調がどうしても暗くなるので、高価な着色材を節約しながら明るくすることが求められていた。

【0016】本発明は、このような課題を解決するために、ガラスやセメント等の廃棄物を活用し、低温で迅速に製造できて環境への負荷も低減できる、 $\beta$ -ワラストナイト系の結晶化ガラス複合セラミックスとその製造方法を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、廉価で反応性の高い多成分原料として、廃ガラスやポルトランドセメントあるいはポルトランドセメント組成を主成分とする廃棄物、微粉碎した珪砂や珪酸質植物の廃棄物などを用い、低温でワラストナイト結晶が生成するようなセラミックスを得る。

【0018】上記目的を達成するために、低温でガラス化し骨材粒子の融着と結晶生成を促進させる媒熔原料としてソーダ石灰系廃ガラス、ワラストナイトの構成成分であるカルシウム原料は反応性が高く自硬性があるポルトランドセメントかそれを主成分とする廃棄物、反応性の良い珪酸原料として微粉碎した珪砂か非晶質珪酸含有率の高い植物などを使用し、高温を長時間保持する方法でなく、通常の焼成で結晶析出する組成となるように原料配合調整する。

10

【0019】この場合、低温で緻密な焼結体を得る場合は珪酸原料として有機物の残留していない稲科植物の灰を使用し、多孔体や発泡体を得るときは有機物が残留している稲科植物や、セメント類の成分が炭酸化しているものを用いる。

【0020】また骨材の粒子としてガラス屑や陶磁器屑を用いた結晶化ガラス複合セラミックスを製造する場合は、骨材粒子の周囲を請求項2からなるワラストナイト結晶が析出している結晶化ガラスで取り囲み、図1に示したように粒子周囲に圧縮応力が加わるような組織構造とする。

【0021】さらに意匠性を高めたセラミックスを得るためには、ワラストナイト結晶が析出している結晶化ガラス部の白色度を増加させる目的で酸化チタンあるいはジルコンの結晶がと無機系着色材が分散している組織構造とするが、骨材粒子の選定によっても全体的色調も変化させることができる。

【発明の実施の形態】

20

【0022】前記の原料配合調整物は、セメントの水和やそれに伴って生成した消石灰が水和反応や炭酸化反応によって自硬性を発揮し、成形体は硬化する。

【0023】これを焼成すると、セメント成分が水和して生成しているゲル状の珪酸カルシウム水和物の吸着水は $60^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ 前後で脱水し、 $100$ から $200^{\circ}\text{C}$ の範囲で結晶水を失ってワラストナイトの化学組成に近いものになる。

【0024】珪酸カルシウム水和物と同時に生成している水酸化カルシウムは $460^{\circ}\text{C}$ 付近で分解して水を放出し、また炭酸ガスと反応して生成した炭酸カルシウムは、天然鉱物の石灰石よりも $200^{\circ}\text{C}$ 以上も低い $700^{\circ}\text{C}$ で分解し、活性な酸化カルシウムを生成する。

【0025】珪酸質の植物は、有機物が残留している場合は $300^{\circ}\text{C}$ 付近で炭化し、 $450^{\circ}\text{C}$ 付近から炭素の燃焼によって非晶質の珪酸を生成する。

【0026】廃ガラスは、 $600^{\circ}\text{C}$ 付近から軟化して活性な酸化カルシウムや珪酸等と固相反応し、 $750^{\circ}\text{C}$ から $800^{\circ}\text{C}$ の温度でガラス中に $\beta$ -ワラストナイトの結晶を析出していくので、 $800^{\circ}\text{C}$ から $900^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で結晶とガラスが混在した結晶化ガラスが得られる。

40

【0027】なお有機物は燃焼して炭酸ガスを発生するので、組成や焼成条件を調整することで独立気孔や連続気孔を有する結晶化ガラスの発泡体や多孔体を得られるし、影響を受けない場合は緻密体を得られる。

【0028】ガラス中にワラストナイト結晶を存在させれば、ガラス組成だけの場合よりも熱膨張係数が小さくなることが知られているので、このことを利用して高機能の複合セラミックスを得ることが出来る。

【0029】図1に示したように、骨材となる陶磁器屑やガラス粒子の周囲を、請求項2からなる結晶化ガラス（ガラス中にワラストナイト結晶が分散した状態の結晶

50

化ガラス)で取り囲んだ組織構造のセラミックスは、熱膨張係数の違いから、高膨張粒子の周囲に圧縮応力が加わり、機械的強度の高い結晶化ガラス複合セラミックスとなる。

【0030】またセラミックス中に分散している針状のβ-ワラストナイト結晶は、亀裂の伝播を阻害する働きをするとともに、床材に使用した場合は滑り抵抗を高める役割も果たす。

【0031】酸化チタンやジルコンは不溶性なので結晶としてβ-ワラストナイト結晶が混在しているガラス中10に残留し、着色剤の発色効果を高める。

【0032】

【実施例1】ガラス加工工場から廃出されるソーダ石灰ガラスの粉砕物と、コンクリートパイル製造工場から廃出される廃セメントスラリー(成分の80%がポルトランドセメント)、農協の施設から廃出される粉殻灰(燐炭)等を様々な割合で配合し、成形実験を行った。

【0033】廃ガラスは乾式で微粉砕、廃セメントスラリーはまだ固まらない状態のものと室内放置で一度硬化させてから乾式微粉砕したもの、粉殻燐炭は乾式微粉砕20したもの等を配合し、湿式混合したのち型に鋳込んで成形したところ、セメント成分の自硬性によって硬化した。

【0034】

【実施例2】成形体を酸化雰囲気中で800℃から1100℃の範囲で焼成し、物性の測定や組成分析した結果、β-ワラストナイト結晶を含む緻密体、発泡体、多孔体などが、ソーダ石灰廃ガラスが40から80部、廃セメントスラリーが10から40部、粉殻燐炭が0から40部の範囲で得られた。

【0035】粉殻燐炭の代替原料として、完全に灰化し\*

物 性 値	ガラスカレットのみ	本発明によるガラスセラミックス
吸 水 率 %	0 %	0 %
曲げ強度	3600N/cm <sup>2</sup>	4000N/cm <sup>2</sup>
熱膨張係数 (300℃)	9.4×10 <sup>-6</sup>	8.5×10 <sup>-6</sup>

【0041】

【実施例4】白色度や明度を改善するために、実施例2の本発明による原料組成物に重量百分率でジルコン5%、酸化チタン2%添加したものや添加しないものに、それぞれ無機系着色剤として酸化コバルト系顔料を0.1から3%の範囲で添加し、実施例3で用いた方法で、廃ガラス粒子の周囲をコーティングしてから型に充填し900℃で焼成した。

【0042】その結果、ガラス粒子の周囲がブルーに着色したやや不透明で独特の風合いのある結晶化ガラス複※50

\*た粉殻や10ミクロン以下に微粉砕した珪砂を使用し、化学組成を同一にした配合物について燐炭との比較実験をした結果、900℃における焼成体の物性は燐炭を使用した場合とほぼ同一であった。

【0036】

【実施例3】実施例2により、900℃焼成でβ-ワラストナイトを生成することが確認された配合物(ソーダ石灰ガラス組成の廃ガラス40部、廃セメントスラリー20部、粉殻燐炭20部からなる混合物)を水とバインダーを加えて微粉砕し、5ミリから1ミリの大きさに粒度調整した廃ガラスカレットに乾燥重量比で10分の1になるよう添加し、添加物が廃ガラスカレットの周囲を覆うようにミキサーで混合した。

【0037】これを、厚さ10ミリで縦横50ミリの耐火物の型に混合物を充填し、ガラスカレットのみを同様に充填させたものと比較するために、同じ焼成炉に置いて900℃で焼成した。

【0038】実施例3の焼成物は、骨材としたガラス粒子の粒界が結晶化している半透明な板状になり、亀裂の発生もみられなかったが、廃ガラスカレットのみの場合は泡の混入した透明な板状となり、一部に亀裂がみられた。

【0039】それらの機械的強度を測定するために、表面を同様に研磨し、厚さと幅が5ミリで長さが50ミリの試験体を作成し、曲げ強度などの物性値を比較した結果、表1に示したとおり、本発明によるガラスセラミックスが熱膨張係数も小さく、曲げ強度も高い結果を示した。

【0040】

【表1】

※合セラミックスが得られ、ジルコンや酸化チタンを添加したものはしないものに比較して明るい色調となることが確認された。

【0043】

【発明の効果】本発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0044】従来の天然鉱物原料と異なり、ガラス屑やセメント廃材など多成分の合成材料廃棄物や植物灰のような廃棄分解生成物を原料とするので、原料コストが大幅に削減できる。

【0045】多成分の合成原料廃棄物や植物灰のような活性な原料を使用し、熔融法でなく焼結法であるので、結晶化温度も低下出来、製造に要する熱エネルギーが従来の約1/3程度（電気炉での比較）と焼成コストが大幅に削減できる。

【0046】本発明の結晶化ガラス複合セラミックスは、成形に自硬性を利用できるので、型を使用した鋳造法によって異形複雑形状の製造が可能となる。

【0047】骨材粒子をガラスにした複合セラミックスは、ガラス質でありながらガラスより熱ストレスに強く滑りにくいので、浴室、外壁やエクステリア、床・舗装用としても使用できる各種のガラス質建材が得られる。

【0048】本発明の結晶化ガラス複合セラミックス

は、従来のワラストナイト結晶化ガラス建材よりも廉価で製造でき、リサイクルの推進と環境負荷の低減になる。

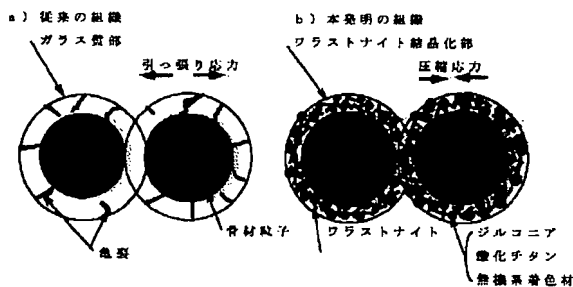
【0049】また瓦などの陶磁器屑の他にゴミ溶融スラッジなどを骨材とする粒子のバインダーとしても利用でき、大きな骨材粒子も融着出来ることから、吸音や透水性等々の物性に優れたリサイクル高機能建材に応用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

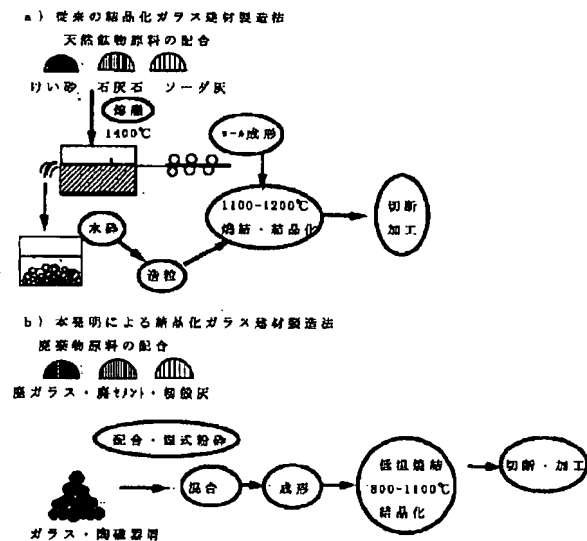
10 【図1】従来のガラスセラミックス組織と本発明のガラスセラミックス組織との比較。

【図2】従来法と本発明法の比較図

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年12月27日（1999.12.27）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス屑や陶磁器屑等の廃棄物から得られた骨材粒子と、β-ワラストナイト（低温型珪灰石）結晶が析出分散した状態の結晶化ガラスとを少なくとも含み、前記骨材粒子はそれよりも熱膨張係数の小さい前記結晶化ガラスにより覆われていることを特徴とする、結

晶化ガラス複合セラミックス

【請求項2】ソーダ石灰ガラス粉砕物あるいはそれを主成分とする廃材を40から80部と、ポルトランドセメントあるいはそれを主成分とする廃材を10から40部と、無機成分が珪酸質である植物の灰あるいは微粉砕したけい砂を0から40部とを混合微粉砕した後、それをガラス屑や陶磁器屑などの廃棄物から得られた骨材粒子と混合し、これを800℃から1100℃の温度で焼結させることにより、β-ワラストナイト（低温型珪灰石）結晶が析出分散した状態の結晶化ガラスで、前記骨材粒子が覆われることを特徴とするセラミックスの製造方法。

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Ceramics characterized by the glass ceramics of alpha-straw SUTONAITO (low temperature form wollastonite) system in which the crystal of titanium oxide and a zirconium dioxide is intermingled being the organization which enclosed the perimeter of glass or a ceramic particle [claim 2] The manufacture approach of the glass ceramics characterized by making the crystal of beta-straw SUTONAITO deposit by calcinating the constituent of the range of the 0 to 40 sections for the ashes or the pulverized quartz sand of the vegetation the 10 to 40 sections and whose mineral constituent are the quality of silicic acid about the scrap wood which makes a principal component the 80 sections, Portland cement, or it from the soda-lime-glass grinding object 40 at the temperature of 800 to 1100 degrees C.

[Claim 3] The manufacture approach of the glass-ceramics compound ceramics characterized by considering as the organization with which the aggregate particle was covered with the glass constituent which includes beta-straw SUTONAITO crystal by calcinating at the temperature of 800 to 1100 degrees C after carrying out mixing granulation of the glass-ceramics constituent obtained by the approach of claim 2 to the aggregate particle obtained by grinding glass waste or pottery waste.

[Claim 4] In the raw material compound 100 section of claim 2, an inorganic system coloring matter with weight percent 0.1 to 5%, By carrying out mixing granulation of this to the grinding object of glass or pottery waste, and calcinating in a 800 to 1100 degrees C temperature requirement, after blending titanium oxide or zircon in 1 to 10% of range The manufacture approach of the coloring glass-ceramics compound ceramics characterized by considering as the organization with which the aggregate particle which consists of glass or pottery waste was covered with the colored-glass constituent including the crystal of beta-straw SUTONAITO.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the glass ceramics and the compound ceramics which are used as construction and a construction material.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are porcelain, stone ware, earthenware, glass ceramics, etc. in the ceramics used for the aforementioned field conventionally, and by using crystalline substance natural minerals, such as a quartz, a feldspar, and clay, as a raw material, above 900 degrees C, it sinters or crystallizes [ melting ] and is manufactured.

[0003] The glassiness object which the feldspar fused and generated carries out \*\* arrival of the non-\*\*\*\* particles, such as a quartz, or the organization of the pottery manufactured by sintering has structure which the clay particle sintered.

[0004] The glass-ceramics building materials which are kinds of the ceramics do not use clay. A feldspar and silica sand, By quenching and grinding it, once fusing what used a limestone, sodium carbonate, etc. as the main raw material at an about 1400-degree C elevated temperature, corning this, and holding and sintering a 1100 to 1200 degrees C elevated-temperature condition The approach (it is also called a crystallization sintering process or the accumulating method) of making the crystal of nepheline, anorthite, straw SUTONAITO, or a DIOPU site generating in glass, After fabricating melting glass at an elevated temperature to tabular, it is manufactured by the approach (the roll-out method) of crystallizing by 1100 to 1200-degree C temperature maintenance etc., and has become the organization which the crystal distributed in the base of glassiness.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the conventional pottery building materials adjust baking conditions, such as a temperature up and cooling, so that an elevated temperature 1100 degrees C or more may be required and heat stress rapid during baking moreover may not join a base in order to carry out combination adjustment of the raw material so that a Plastic solid with as much as possible few organization defects may be acquired using a good-quality raw material, and to obtain a precise sintered compact, they consume much heat energy to manufacture.

[0006] Moreover, in order to crystallize the glass-ceramics building materials which have the texture of artificial-stone material by 1100 more to 1200 degrees C heat treatment after fusing them at an elevated temperature 1400 degrees C or more, this also requires much heat energy, and also since it is expensive, the application is restricted to the wallplate.

[0007] Furthermore, while the good-quality natural raw material was drained in recent years, proper disposal of the trash generated at the time of manufacture, a defective, recycle of recovery product waste, etc. were called for as duty of a company, but from causes, such as dispersion in the presentation of a recovery product, and mixing of a foreign matter, when recycled as some raw materials, there was a problem to which the yield and grace fall.

[0008] Moreover, although how to blend with a base natural beta-straw SUTONAITO (for a coefficient of thermal expansion to be  $65 \times 10^{-7}$ ) and composite alpha-straw SUTONAITO which are the expansion coefficient linear and low as an approach which reduces the heat energy which manufacture of the nature

building materials of pottery takes firing time by carrying out early was also examined. It had not resulted [ from problems, like eburnation's being difficult and a raw material price become high ] in utilization with requiring an elevated temperature 1100 degrees C or more for making it generate beta-straw SUTONAITO with a sintering process, and its difficulty degree of sintering.

[0009] Since the glass-ceramics building materials of a straw SUTONAITO system are manufactured by the approach of once carrying out melting vitrification of the raw material compound, and crystallizing by elevated-temperature maintenance, in order to require much energy, it was under the situation severe in price competition, and also a lot of CO<sub>2</sub> was generated in manufacture, and it had especially become a problem that an environmental load is also large.

[0010] The situation which surround the latest ceramic building-materials manufacture is severer, and the present condition that strengthening of a measure is approached also about ceramic manufacture has reduction of CO<sub>2</sub>, establishment of the recycling technology of trash, etc. which are an international agreement matter as earth environment or a social technical problem.

[0011] As a conventional technique corresponding to the above-mentioned technical problem, the glass waste generated as industrial waste or domestic wastes is blended with the conventional ceramic industry raw material as \*\*\*\* material of a feldspar alternative, and is calcinated above 1000 degrees C, and there are some which are used as a tile or a brick. (For example, JP,08-165163,A, JP,09-77530,A)

[0012] However, small moreover, thermal conductivity of glass is one with a high (an expansion coefficient is  $90\text{--}100 \times 10^{-7}$  with the soda lime glass currently used for the object for general residence apertures, or bottles) expansion coefficient in those cases. Since the tensile stress worked into the glassiness part to which welding of the aggregate or the clay mineral is carried out, the crack was generated or reinforcement was reduced from the difference in a coefficient of thermal expansion with the glassiness section, the crystalline substance section, or an aggregate-particle, an aggregate particle was not able to be enlarged and burning temperature was not able to be made into 900 degrees C or less.

[0013] A fault, such as being easy to slide, if deformation of baked deflection etc. becoming [ the viscosity at the time of melting ] large since it is low as compared with natural minerals, such as a feldspar, and the front face of glass are still smoother and the flooring of glassiness is damp, and the stress produced from the temperature gradient of a front face and the interior since thermal conductivity is small as compared with a crystal are large, and the usual pottery also takes annealing actuation of long duration to a twist.

[0014] Moreover, although there was a method (JP,5-97473,A) of manufacturing nepheline system glass ceramics at 760 to 960 degrees C by using waste glass as a raw material, since nepheline was generated in the high alkali presentation, had to add a lot of alkali components as a raw material, and raw material cost became high, and also a crystal was not sometimes needlelike, and since it was low and the whiteness degree was also lower than beta-straw SUTONAITO system, physical properties had the technical problem of a color tone being limited.

[0015] In order to raise design nature furthermore, since the color tone surely became dark, the glass-ceramics part of a grain boundary was asked for making it bright the coloring case with coloring matters, such as a metallic oxide, saving an expensive coloring matter.

[0016] This invention aims at offering the glass-ceramics compound ceramics and its manufacture approach of beta-straw SUTONAITO system which can utilize trash, such as glass and cement, can manufacture quickly at low temperature, and can also reduce the load to an environment, in order to solve such a technical problem.

[0017]

[Means for Solving the Problem] In order to solve such a technical problem, it is cheap and ceramics which a straw SUTONAITO crystal generates at low temperature is obtained as a reactant high multicomponent raw material using the trash which uses waste glass, Portland cement, or a Portland cement presentation as a principal component, the pulverized silica sand, the trash of the nature vegetation of silicic acid, etc.

[0018] In order to attain the above-mentioned purpose, as a \*\*\*\* raw material which it vitrifies [ raw material ] at low temperature and promotes the welding of an aggregate particle, and crystal generation Soda lime system waste glass, The Portland cement with which reactivity is high and the calcium raw material which is the constituent of straw SUTONAITO has self-hardening, or the trash which makes it a principal component, Vegetation with high silica sand pulverized as a reactant good silicic acid raw material or amorphous silicic

acid content etc. is used, and raw material combination adjustment is carried out so that it may become the presentation which carries out the crystal deposit of the elevated temperature not by the approach of carrying out long duration maintenance but by the usual baking.

[0019] In this case, that which the Gnamineae vegetation for which the organic substance remains when obtaining a precise sintered compact at low temperature, using the ashes of the Gnamineae vegetation with which the organic substance does not remain as a silicic acid raw material and obtaining a porous body and foam, and the component of cement are carbonating is used.

[0020] Moreover, when manufacturing the glass-ceramics compound ceramics using glass waste and pottery waste as an aggregate-particle, the perimeter of an aggregate particle is surrounded by the glass ceramics in which the straw SUTONAITO crystal which consists of claim 2 deposits, and it considers as organization by which compressive stress joins the perimeter of a particle as shown in drawing 1.

[0021] the purpose to which the whiteness degree of the crystallization glass section in which the straw SUTONAITO crystal deposits is made to increase in order to obtain the ceramics which furthermore raised design nature -- the crystal of titanium oxide or zircon -- \*\* -- although considered as the organization which the inorganic system coloring matter is distributing, an overall color tone can also be changed also by selection of an aggregate particle.

[Embodiment of the Invention]

[0022] The slaked lime which generated the aforementioned raw material combination adjustment object in connection with the hydration of cement or it demonstrates self-hardening by the hydration reaction or the carbonation reaction, and a Plastic solid is hardened.

[0023] If this is calcinated, the water of adsorption of the gel calcium silicate hydrate which the cement component is hydrating and generating will dehydrate around 60 degrees C - 70 degrees C, will lose water of crystallization in 100 to 200 degrees C, and will become a thing near the chemical composition of straw SUTONAITO.

[0024] Rather than the limestone of a natural mineral, it decomposes at low 700 degrees C, and the calcium carbonate which it decomposed near 460 degree C, and the calcium silicate hydrate and the calcium hydroxide currently generated to coincidence emitted water, and reacted with carbon dioxide gas, and was generated generates 200 degrees C or more of activity calcium oxides.

[0025] When the organic substance remains, it carbonizes near 300 degree C, and the vegetation of the quality of silicic acid generates amorphous silicic acid by carbonaceous combustion from near 450 degree C.

[0026] Since it softens from near 600 degree C, and solid phase reaction of the waste glass is carried out to activity calcium oxide, silicic acid, etc. and it deposits the crystal of beta-straw SUTONAITO in glass at the temperature of 750 to 800 degrees C, the glass ceramics in which a crystal and glass were intermingled at 800 to about 900 degrees C low temperature are obtained.

[0027] In addition, since the organic substance burns and generates carbon dioxide gas, foam and the porous body of the glass ceramics which have independent pore and continuation pore by adjusting a presentation and baking conditions are obtained, and a precise object is acquired when not influenced.

[0028] if a straw SUTONAITO crystal is made to exist in glass, since it is known that a coefficient of thermal expansion will become small rather than the case of only a glass presentation, it can come out and perform obtaining the highly efficient compound ceramics using this.

[0029] As shown in drawing 1, compressive stress joins the perimeter of a high expansion particle, and the ceramics of the organization which enclosed the perimeter of the pottery waste used as the aggregate or a glass particle by the glass ceramics (glass ceramics in the condition that the straw SUTONAITO crystal distributed in glass) which consist of claim 2 turns into high glass-ceramics compound ceramics of a mechanical strength from the difference in a coefficient of thermal expansion.

[0030] Moreover, when it is used for flooring, needlelike beta-straw SUTONAITO crystal currently distributed in the ceramics also plays the role which raises a slide wire, while serving to check propagation of a crack.

[0031] Since titanium oxide and zircon are non-\*\*\*\*, they remain in the glass with which beta-straw SUTONAITO crystal is intermingled as a crystal, and they heighten the coloring effectiveness of a coloring agent.

[0032]

[Example 1] The chaff ashes (rice hull charcoal) discharged from the facility of the grinding object of the soda lime glass discharged from a glass processing plant, and the waste cement slurry (80% of a component is bolt land cement) discharged from a concrete pile plant and an agricultural cooperative association were blended at a various rate, and the shaping experiment was conducted.

[0033] Once it stiffened waste glass by the thing in the condition that pulverizing and a waste cement slurry do not solidify yet in dry type, and indoor neglect, after blending and carrying out wet blending of what carried out dry type pulverizing, the thing in which chaff rice hull charcoal carried out dry type pulverizing, when it cast and fabricated in the mold, it hardened by self-hardening [ of a cement component ].

[0034]

[Example 2] The Plastic solid was calcinated in 800 to 1100 degrees C by the oxidizing atmosphere, and measurement of physical properties, and as a result of carrying out a component analysis, the 10 to 40 sections and chaff rice hull charcoal were obtained [ a precise object including beta-straw SUTONAITO crystal, foam, a porous body, etc. / soda lime waste glass ] for the 40 to 80 sections, and a waste cement slurry in the range of the 0 to 40 sections.

[0035] As a result of carrying out comparative experiments with rice hull charcoal about the compound which used the silica sand pulverized to the chaff ashed completely or 10 microns or less as alternative feedstock of chaff rice hull charcoal, and made chemical composition the same, the physical properties of the baking object in 900 degrees C were almost the same as the case where rice hull charcoal is used.

[0036]

[Example 3] the compound (the waste glass of a soda-lime-glass presentation -- the 40 section) with which generating beta-straw SUTONAITO by 900-degree-C baking was checked according to the example 2 Add water and a binder and the mixture which consists of the waste cement slurry 20 section and the chaff rice hull charcoal 20 section is pulverized. It added so that it might drop [ the waste glass caret which carried out grain refining to the magnitude of 5 to 1mm ] to 1/10 by the dry weight ratio, and it mixed by the mixer so that an additive might cover the perimeter of a waste glass caret.

[0037] In order to compare with the thing which mixture was filled up with 10mm in thickness into the mold of refractories of 50mm of every direction for this, and was made to fill up only with a glass caret similarly, it put into the same firing furnace and calcinated at 900 degrees C.

[0038] Although the baking object of an example 3 became tabular [ which the grain boundary of the glass particle used as the aggregate is crystallizing / translucent ] and crack initiation was not seen, either, only in the case of the waste glass caret, it became tabular [ which the bubble mixed / transparent ], and the crack was seen by the part.

[0039] The crystallized glass of the coefficient of thermal expansion by this invention was small, and showed the result also with high flexural strength as it was shown in Table 1, as a result of grinding a front face similarly, thickness and width of face creating the specimen which is 50mm by 5mm and die length's comparing physical-properties values, such as flexural strength, in order to measure those mechanical strengths.

[0040]

[Table 1]

物 性 値	ガラスカレットのみ	本発明によるガラスセラミックス
吸 水 率 %	0 %	0 %
曲げ強度	3 6 0 0 N / c m <sup>2</sup>	4 0 0 0 N / c m <sup>2</sup>
熱膨張係数 (300℃)	9 4 × 1 0 <sup>-7</sup>	8 5 × 1 0 <sup>-7</sup>

[0041]

[Example 4] In order to improve a whiteness degree and lightness, after coating the perimeter of a waste glass particle with the approach which added to what was added 2% of titanium oxide zircon 5% with the

percent by weight to the raw material constituent by this invention of an example 2, or the thing which is not added in 0.1 to 3% of range, and used the cobalt oxide system pigment for it in the example 3 as an inorganic system coloring agent, respectively, the mold was filled up and it calcinated at 900 degrees C. [0042] Consequently, the crystallization glass compound ceramics with which a little opaque and peculiar aesthetic property colored blue has the perimeter of a glass particle was obtained, and it was checked that what added zircon and titanium oxide serves as a bright color tone as compared with what is not carried out.

[0043]

[Effect of the Invention] Since this invention is constituted as explained above, effectiveness which is indicated below is done so.

[0044] Since multicomponent synthetic ingredient trash, such as glass waste and cement scrap wood, and an abandonment decomposition product like vegetable ashes are used as a raw material unlike the conventional natural mineral raw material, raw material cost can reduce sharply.

[0045] An activity raw material like multicomponent synthetic powder trash or vegetable ashes is used, since it is not a melting method but a sintering process, crystallization temperature can also fall and about about 1 / 3 (comparison with an electric furnace), and baking cost of the former [ heat energy ] which manufacture takes can reduce sharply.

[0046] Since the glass-ceramics compound ceramics of this invention can use self-hardening for shaping, the manufacture of a variant complicated configuration of it is attained with casting which used the mold.

[0047] Though the compound ceramics which used the aggregate particle as glass is glassiness, since it is hard to slide more strongly [ heat stress ] than glass, various kinds of glassiness building materials which can be used also as a bathroom, an outer wall, or an exterior \*\* floor and the object for pavement are obtained.

[0048] The glass-ceramics compound ceramics of this invention is cheap, can be manufactured, and becomes promotion of recycle, and reduction of an environmental load from the conventional straw SUTONAITO glass-ceramics building materials.

[0049] Moreover, since it can use also as a binder of the particle which uses a dust melting sludge etc. as the aggregate other than pottery waste, such as a tile, and a big aggregate particle can also be welded, it is applicable to recycle highly efficient building materials excellent in physical properties, such as absorption of sound and permeable ability.

---

[Translation done.]